

16. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

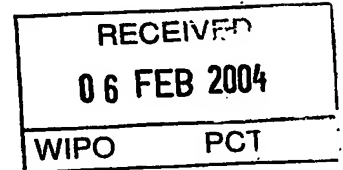
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 4 5 3 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 6 4 5 3 1]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

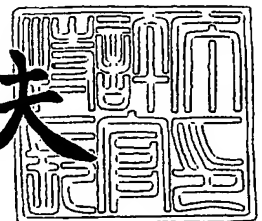


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1021127

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C25B 11/06

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

 【氏名】 佐々木 岳昭

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

 【氏名】 蜂谷 敏徳

【特許出願人】

 【識別番号】 000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【代理人】

 【識別番号】 100103436

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100068238

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

 【識別番号】 100095902

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸素還元用電極触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性担体に貴金属微粒子と少なくとも 1 種類以上の希土類酸化物微粒子からなる混合物を担持する電極触媒であって、該希土類酸化物微粒子がアルカリ土類金属を固溶していることを特徴とする電極触媒。

【請求項 2】 導電性担体が炭素微粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の電極触媒。

【請求項 3】 貴金属が銀、白金、パラジウムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電極触媒。

【請求項 4】 希土類酸化物が酸化セリウムであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電極触媒。

【請求項 5】 アルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電極触媒。

【請求項 6】 酸化セリウムとアルカリ土類金属のモル比が $1 : 0.005 \sim 1 : 0.3$ である請求項 5 記載の電極触媒。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電極触媒を使用することを特徴とする食塩電解用ガス拡散電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極触媒、特に、ガス拡散電極に好適な電極触媒、及び、その電極触媒の製造方法に関するものであり、中でも、食塩電解用の酸素陰極、金属-空気電池などに適用される、酸素還元ガス拡散電極に好適な電極触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ガス拡散電極は、水素、酸素、空気などの気体を多孔性の電極に供給して電極

上で反応させるもので、気体の有する化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出す燃料電池、金属—空気電池などに用いられている。

食塩電解の分野では、陰極の反応を現行の水素発生反応から酸素還元反応に転換することにより電解電圧を大幅に低減でき、省エネルギー化が実現可能な陰極として、ガス拡散電極の実用化開発が進められている。

ガス拡散電極は、用途に応じて、各種のものが知られている。水溶液を電解液として用いるものとして、ガス拡散電極は、ガス拡散層と反応層との積層構造体であり、内部には電氣的接続をとるための集電体が埋め込まれている。酸素の供給はガス拡散層側から行われ、反応層は電解液と接している。酸素は、ガス拡散層内部を透過拡散した後、反応層に固定化された酸素還元触媒上で還元反応を受ける。

【0003】

従来、酸素還元活性が高い触媒としては、例えば特許文献1～3や非特許文献1に開示されている如く、白金、銀、有機金属錯体、ペロブスカイト型酸化物などが知られており、主にカーボン粒子を担体とし、その上に高分散担持させて用いられる。

しかし、触媒活性は十分なものではなく、陰極として用いた場合の過電圧が高くなる。結果として、酸素コストまで含めた経済的優位性で、現行の水素陰極方式を上回ることができていない。そこで、より高い酸素還元活性をもつ触媒が求められている。

【0004】

【特許文献1】

特開 2000-212788号公報

【非特許文献1】

F.C. Anson, et. al., J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6027

【特許文献2】

特開平 2-257577号公報

【特許文献3】

特開平 7-289903号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、貴金属微粒子と希土類酸化物微粒子の複合触媒において、希土類酸化物微粒子にアルカリ土類金属を固溶させることで、酸素還元活性が高い電極触媒を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題について鋭意研究を重ねた結果、貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子からなる混合物を担持する電極触媒であって、該希土類酸化物微粒子にアルカリ土類金属を固溶させることで、酸素還元活性が向上することを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 導電性担体に貴金属微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物微粒子からなる混合物を担持する電極触媒であって、該希土類酸化物微粒子がアルカリ土類金属を固溶していることを特徴とする電極触媒。

(2) 導電性担体が炭素微粒子であることを特徴とする(1)記載の電極触媒。

(3) 貴金属が銀、白金、パラジウムであることを特徴とする(1)又は(2)記載の電極触媒。

(4) 希土類酸化物が酸化セリウムであることを特徴とする(1)～(3)記載の電極触媒。

(5) アルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(4)記載の電極触媒。

(6) 酸化セリウムとアルカリ土類金属のモル比が1:0.005～1:0.3である(5)記載の電極触媒。

(7) (1)～(6)のいずれかに記載の電極触媒を使用することを特徴とする食塩電解用ガス拡散電極。

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電極触媒は、導電性担体に貴金属微粒子と少なくとも 1 種類以上の希土類酸化物微粒子からなる混合物を担持する電極触媒であって、該希土類酸化物微粒子がアルカリ土類金属を固溶していることを特徴とする。本発明は、希土類酸化物にアルカリ土類金属を固溶させることで、高い酸素還元活性が得られる。すなわち、本発明の電極触媒は、貴金属の微粒子とアルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子との界面が反応活性点になり、希土類酸化物にアルカリ土類金属を固溶させることで、酸素イオン伝導性、電気伝導性が向上することで活性が増大できた。

【0009】

本発明において、主触媒の貴金属の微粒子は、担体に固定されている範囲で小さければ小さいほど、主触媒である貴金属の表面積が増すので好ましい。具体的には、200 nm 以下が好ましく、さらに、100 nm 以下の粒径がより好ましい。200 nm を超えて粒径が大きくなりすぎると、主触媒である貴金属の表面積が減少して、十分な酸素還元活性が得られなくなる。また、希土類酸化物の微粒子は、担体に固定されている範囲で小さければ小さいほど、活性点が増すので好ましい。具体的には、500 nm 以下が好ましい。500 nm を超えて粒径が大きくなりすぎると、活性点となる界面が形成されにくく、十分な酸素還元活性が得られなくなる。

【0010】

本発明の貴金属としては、金 (Au)、銀 (Ag)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) などが挙げられる。好ましくは、銀、白金、パラジウムである。

本発明の電極触媒は、触媒の表面積を大きくする目的で、通常は表面積の大きな導電性担体に担持する。

導電性担体としては、通常、微粒子状の炭素微粒子が用いられる。例えば、活性炭、BET 比表面積が $30 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを挙げることができ、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャン

ネルブラック、およびサーマルブラックなどと称されるものを使用することができる。炭素粒子の粒径は $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ が好ましい。

【0011】

本発明の希土類酸化物としては、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジム (Pr)、ネオジム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) などの酸化物が挙げられる。好ましくは酸化セリウム、酸化ホルミウム、酸化ガドリニウムである。

また、本発明のアルカリ土類金属としては、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) などが挙げられる。

【0012】

本発明の電極触媒に含まれる貴金属の微粒子と少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子との組成比は、貴金属の微粒子の存在量をA、少なくとも1種類以上の希土類酸化物の微粒子の存在量をBとすると、モル比で、Aに対するBのモル比 (B/A) が $0.01\sim 4.0$ であることが好ましい。モル比が 0.01 未満より小さいと希土類酸化物の微粒子の量が少なすぎて、活性点となる界面の形成が不十分となり、逆にモル比が 4.0 を超えて大きいと、希土類酸化物の量が多くなりすぎ、貴金属の微粒子を希土類酸化物が覆ってしまう構造となり、やはり界面が減少してしまうため、どちらも酸素還元活性を向上することができない。

【0013】

本発明の電極触媒に含まれるアルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物微粒子は、希土類酸化物とアルカリ土類金属のモル比が $1:0.005\sim 1:0.3$ であることが好ましい。 0.005 未満よりアルカリ土類金属が少ないと、酸素イオン導電性、電気伝導性が向上しないため、好ましくない。また、 0.3 を超えてアルカリ土類金属が多いと、アルカリ土類金属が固溶できなくなるため、好ま

しくない。

炭素粒子に対する電極触媒物質の重量は10～90重量%が好ましい。電極触媒物質が少なすぎると、電極触媒物質の総反応表面積が小さくなるため、十分な酸素還元活性が得られない。一方、電極触媒物質が多すぎると、電極触媒物質が凝集しやすくなり、電極触媒物質の総反応表面積が小さくなるため、十分な酸素還元活性が得られない。

【0014】

以下、本発明の電極触媒の調製方法について説明する。

(1) 貴金属の担持方法

導電性担体に貴金属を担持する方法としては、様々な調製法で作製することができるが、通常、以下の製法で調製される。

導電性担体としては通常炭素微粒子粉末を用いるため、以下、導電性担体として炭素微粒子粉末を用いた場合について説明する。

まず、分散工程では、貴金属の塩を溶解させた溶液中に炭素微粒子粉末を分散させる。貴金属の塩は溶解するものであればよく、種類としては貴金属の硝酸塩、塩化塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩などが挙げられる。

【0015】

溶媒としては、通常水を用いる。必要に応じて少量のアルコール類、有機溶媒、酸、アルカリなどを使用することもできる。上記、貴金属の塩が溶解する溶媒であれば、何を用いても構わない。

この溶液中に炭素微粒子粉末を分散させるために、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることが可能であるが、一般的に攪拌子を用いて攪拌する方法が簡便であるため使用される。

還元工程は、還元剤を用いて、貴金属イオンを還元し、炭素微粒子粉末に貴金属を担持する工程である。還元剤としては、ヒドラジン、ホルマリン等を使用することができる。還元処理後に、ろ過、洗浄、乾燥を行い、貴金属担持カーボン粉末が得られる。

【0 0 1 6】

また、別の方法として次の様に作製することもできる。

分散工程では、貴金属の塩を溶解させた溶液中に炭素微粒子粉末を分散させる。貴金属の塩は溶解するものであればよく、種類としては貴金属の硝酸塩、塩化塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩などが挙げられる。熱分解時に塩素や硫黄などが残りにくいため、硝酸塩が好ましい。

溶媒としては、通常水を用いる。必要に応じて少量のアルコール類、有機溶媒、酸、アルカリなどを使用することもできる。上記、貴金属の塩が溶解する溶媒であれば、何を用いても構わない。

【0 0 1 7】

この溶液中に炭素微粒子粉末を分散させるために、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることが可能であるが、一般的に攪拌子を用いて攪拌する方法が簡便であるため使用される。

乾燥工程では、この懸濁液を蒸発乾固する。乾燥方法は、溶媒を除去できればどのような方法でもよい。乾燥機やオープン中において、100℃程度で12時間以上保持する方法、真空乾燥機、エバポレーターを用いる方法などが挙げられる。

【0 0 1 8】

焼成工程は、乾燥工程で得られた硝酸塩と炭素微粒子の分散体である触媒前駆体を熱分解反応により、貴金属微粒子が高分散した貴金属担持カーボン粉末を得る工程である。導電性担体の炭素粒子の酸化が進行しないように、窒素などの非酸化雰囲気において加熱焼成することが好ましいが、炭素粒子が酸化を受けないような低温で貴金属微粒子ができれば、空気中や酸素を含んだ雰囲気にあっても加熱焼成は可能である。加熱焼成温度は熱分解により貴金属が形成できる温度で、出来るだけ低温で焼成する方が好ましい。好ましくは200～700℃である。あまり高い温度で焼成すると貴金属微粒子が凝集し、貴金属の粒径が大きくなってしまう。また、低い温度で焼成すると、貴金属の塩が完全に熱分解されずに

貴金属微粒子が得られない。焼成熱分解時間は1～10時間が好ましい。

【0019】

(2) アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の担持方法

次に、アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子を担持させる方法について説明する。

分散工程では、希土類の塩とアルカリ土類金属の塩を溶解させた溶液中にカーボン粉末を分散させる。希土類の塩は硝酸塩が好ましい。硝酸塩は焼成工程における不活性ガス雰囲気での焼成により希土類酸化物となるためである。塩化塩、硫酸塩などは焼成後に塩素や硫黄が残るため、アルカリ土類金属の塩も硝酸塩が好ましい。

【0020】

この溶液中に銀担持カーボン粉末を分散させるために、攪拌子や攪拌棒を用いて攪拌する方法、混練機を用いる方法、超音波分散する方法、ホモジナイザーを用いる方法、超音波ホモジナイザーを用いる方法など、様々な方法を用いることが可能であるが、一般的に攪拌子を用いて攪拌する方法が簡便であるため使用される。

この溶液を引き続き、乾燥工程で乾燥させてもよいが、水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリを添加することにより、水酸化物を形成させてから、蒸発乾固することもできる。

乾燥工程では、この懸濁液を蒸発乾固する。乾燥方法は、溶媒を除去されればどのような方法でもよい。乾燥機やオープン中において、100℃程度で12時間以上保持する方法、真空乾燥機、エバポレーターを用いる方法などが挙げられる。

【0021】

焼成工程は、乾燥工程で得られた電極物質を熱分解反応によりアルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物をカーボン上に担持する工程である。導電性担体の炭素微粒子の酸化が進行しないように、窒素などの非酸化雰囲気において加熱焼成することが好ましいが、炭素粒子が酸化を受けないような低温で、アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子ができれば、空气中や酸素を含んだ雰囲気

にあっても加熱焼成は可能である。また、加熱焼成温度は熱分解により、アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物が形成できる温度で、出来るだけ低温で焼成する方が好ましい。好ましくは200～1000℃である。また、保持時間は1～10時間が好ましい。あまり高い温度で焼成すると2価金属を固溶した希土類酸化物の微粒子が凝集し、粒径が大きくなってしまう。また、低い温度で焼成すると、希土類の硝酸塩が完全に熱分解されずに残ったり、アルカリ土類金属が希土類酸化物に固溶されなくなるため、よくない。

加熱処理後に、必要に応じて、作製した粉末を粉砕する。粉砕した粉末は、その後、ガス拡散電極の作製に用いたり、さらに金属や金属酸化物を担持させることができる。粉砕には、乳鉢、各種ミルなど様々な方法で粉砕することができる。

【0022】

本発明の電極触媒を作製する方法としては、炭素微粒子粉末に（1）銀の微粒子を担持、（2）アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子を担持するが、その順番はどのような順番でもよく、最初に銀の微粒子を形成させた後に、アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子を担持してもよいし、アルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子を形成させた後に、銀の微粒子を担持してもよい。さらに、銀の塩と希土類の塩と2価金属の塩の混合溶液を使用し、銀の微粒子とアルカリ土類金属を固溶した希土類酸化物の微粒子を同時に担持しても構わない。また、複数の希土類酸化物と銀を担持しても構わない。

上記の方法以外に、銀や希土類酸化物のコロイド溶液や、溶媒に粉体を分散させた懸濁液を用いて、導電性担体に担持することもできる。

以上の工程を通して得られた電極触媒は、粉末X線回折法により結晶構造が決定できる。

【0023】

以上の方法で得られた電極触媒を、チャンネルフロー電極法により評価を行った。チャンネルフロー電極法による測定には、図1に示す測定セルを用いた。図1の測定セルは、酸素飽和した電解液を電解液導入口3から導入し、厚みは0.05mmの電解液流路4を通り、電解液排出口5から排出する構造になっている。

。このとき、作用極 1 と接する電解液の流れが層流になっていればよい。アクリル樹脂の板の一部に $2 \times 5 \text{ mm}$ 、深さ 2 mm の空へきがあり、このキャビティに電極触媒を充填して作用極 1 とする。電氣的接続をするために作用極 1 に、作用極配線 2 がある。また、参照極との液絡部分 6 を設置してある。電解液の流速を変化させることで、電解液中の溶存酸素の拡散速度を制御することが出来る。ある一定の流速で電解液を流し、作用極 1 で酸素還元反応を行わせ、そのときの電流－電圧特性（I－V 特性）を測定し、酸素還元活性を評価した。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明を実施例などに基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は、実施例などにより何ら限定されるものではない。

【実施例 1】

（銀担持カーボンの調整）

50 重量%の銀担持カーボンを以下のように作製した。

ミル（J a n k e & K u n k e l 社製：A 1 0）を用いて粉碎したカーボンプラック（三菱化学社製：ケッチェンブラック E C－6 0 0 J D）2 g と硝酸銀（和光純薬社製）3. 1 5 g を 2 0 0 m l の水溶液中に分散させた。さらに、攪拌子を用いて、1 5 分攪拌後、1 0 0 ℃のオープン中で水分を蒸発し、乾燥させ、粉末を得た。さらに、不活性ガス焼成炉（山田電機（株）製：V M F 1 6 5 型）を使用し、この粉末を窒素気流中で 2 5 0 ℃、1 時間の焼成を行い、硝酸銀を熱分解した後、ミルを用いて粉碎し、5 0 重量%の銀担持カーボンを得た。

【0025】

次に、モル比で銀とセリウムとストロンチウムが 1：1：0. 0 5 になるように、この銀担持カーボン粉末 0. 1 0 8 g に、硝酸セリウム（ $\text{C e}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬社製）0. 2 1 7 g と、硝酸ストロンチウム（ $\text{S r}(\text{NO}_3)_3$ 、和光純薬社製）から作製した 0. 1 M の硝酸ストロンチウム 0. 2 6 3 g とを添加し、水に分散させ、超音波分散を 5 分間行った。

さらに、1 0 0 ℃のオープン中で水分を蒸発し、乾燥させ、試料粉末を得た。不活性ガス焼成炉を使用し、この粉末を、窒素気流中で 4 0 0 ℃、1 時間の焼成

を行い、ミルを用いて粉碎し、電極触媒粉末を得た。この電極触媒粉末を粉末X線回折を行った。装置としては、RINT-2500（理学電機（株）製）を用い、線源が銅K α 線（ $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ）で測定を行った。ピークを同定したところAgとCeO₂が検出された。CeO₂の主回折線（111）に対応する回折角（ 2θ ）は 28.585° であった。これを格子定数に換算すると 5.409 \AA であった。CeO₂単体の格子定数は 5.411 \AA であり、ストロンチウムが固溶し、格子定数が小さくなった。

【0026】

この作製した電極触媒粉末に少量の流動パラフィン（キシダ化学（株）製）を添加し、乳鉢で混合しペースト状にした。このペーストを作用極部分に充填し、チャンネルフロー電極法により評価を行った。白金線を対極、銀／塩化銀電極を参照極とした。0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液中で純酸素で1時間バブリングし、この水酸化ナトリウム水溶液を酸素飽和にした。更に、溶液の流速を 83.2 cm/sec に固定し、 -0.6 V において10分間保持した後、作用極を $+0.1 \text{ V}$ から -0.6 V の電位まで 10 mV/sec で掃引し、電位—電流曲線を測定した。得られた評価結果を図2に示す。評価結果は高い酸素還元活性を示した。

【0027】

【実施例2】

モル比で銀とセリウムとマグネシウムが1:1:0.05になるように、硝酸ストロンチウムの変わりに、硝酸マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬社製）を使用したこと以外、実施例1と同様に作製、評価を行った。作製した電極触媒粉末を粉末X線回折を行った結果、AgとCeO₂が検出された。CeO₂の主回折線（111）に対応する回折角（ 2θ ）は 28.669° であった。これを格子定数に換算すると 5.393 \AA であった。CeO₂単体の格子定数は 5.411 \AA であり、マグネシウムが固溶し、格子定数が小さくなった。

チャンネルフロー電極法評価による電位—電流曲線の測定結果を図2に示す。評価結果は高い酸素還元活性を示した。

【0028】

【比較例 1】

実施例 1 と同様にして 50 重量%の銀担持カーボンを作製した。次に、モル比で銀とセリウムが 1 : 1 になるように、この銀担持カーボン粉末 0.108 g に、硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬社製) 0.217 g を添加し、水に分散させ、超音波分散を 5 分間行った。

さらに、100℃のオーブン中で水分を蒸発し、乾燥させ、試料粉末を得た。不活性ガス焼成炉を使用し、この粉末を、窒素気流中で 400℃、1 時間の焼成を行い、ミルを用いて粉碎し、電極触媒粉末を得た。

作製した電極触媒粉末を粉末 X 線回折を行った結果、Ag と CeO_2 が検出された。 CeO_2 の主回折線 (111) に対応する回折角 (2θ) は 28.464° であった。これを格子定数に換算すると 5.411 Å であった。

チャンネルフロー電極法評価による電位—電流曲線の測定結果を図 2 に示す。評価結果は実施例 1～2 とくらべて、酸素還元電流はより卑な電位から増加した。

【0029】**【発明の効果】**

本発明による電極触媒は、銀微粒子と希土類酸化物微粒子の複合触媒において、希土類酸化物にアルカリ土類金属を固溶させることで、酸素還元用電極触媒として高い酸素還元活性を示す。本発明の電極触媒をガス拡散電極に使用すれば、イオン交換膜を用いた食塩水などのアルカリ金属ハロゲン化物水溶液の電解における酸素還元過電圧を、従来よりも低減することが出来る。その結果、電解に使用する電力を削減でき、塩素、苛性ソーダなどの製品を低コストで生産することが可能になった。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

チャンネルフロー電極法評価装置の説明図である。

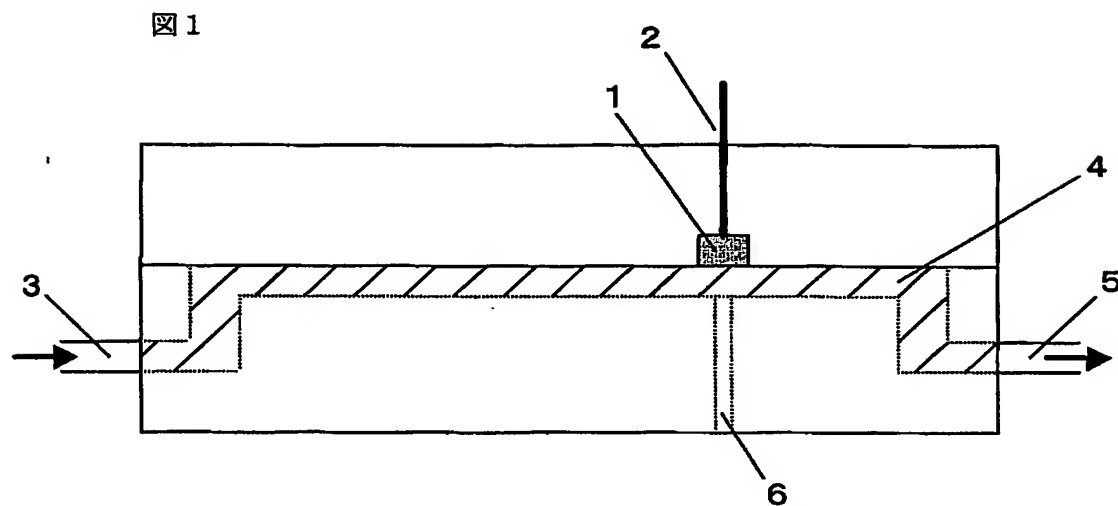
【図 2】

実施例および比較例の電極触媒のチャンネルフロー電極法評価の結果の説明図である。

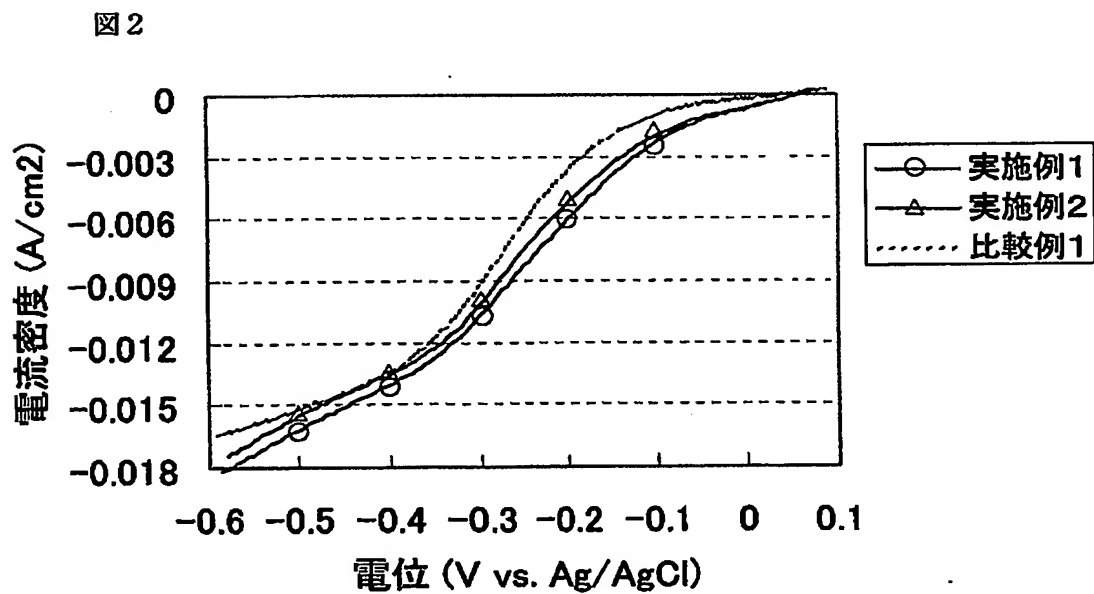
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素還元用触媒として好適な電極触媒を提供し、従来よりも、酸素還元活性が高い電極触媒を提供する。

【解決手段】 銀微粒子と希土類酸化物微粒子の複合触媒であって、希土類酸化物微粒子にアルカリ土類金属を固溶させることで、酸素還元活性が高い電極触媒を実現する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 4 5 3 1
受付番号	5 0 2 0 1 9 0 5 6 1 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月17日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-364531
【承継人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2 0 0 2 - 3 6 4 5 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 6 4 5 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社